تأثیر عوامل سطحی آنیونی و کاتیونی بر رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پوشش نانوماده‌ی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم *

نفیسه پرهیزکار[۱]　　ابوالقاسم دولتی[۲]　　رویا آقابابازاده[۳]

چکیده

رسوب‌دهی الکتروشیمیایی مواد مرکب، روشی کم هزینه و دما پایین است که برای ساخت پوشش‌های ماده‌ی مرکب زمینه فلزی استفاده می‌شود. در این تحقیق، از عوامل سطحی آنیونی سدیم دودسیل سولفات و کاتیونی ستیل تری‌متیل آمونیم در غلظت‌های مختلف، به‌عنوان افزودنی در پوشش نیکل- نیترید تیتانیم استفاده شد. افزون بر این، از حمّام واتس به‌عنوان حمّام آبکاری استفاده شد و غلظت ذرات، چگالی جریان و سرعت تلاطم الکترولیت به‌ترتیب برابر با ۳۰ g/lit، $4\ A/dm^2$ و ۴۵۰ rpm انتخاب شد. نتایج نشان دادند که عامل سطحی آنیونی نسبت به کاتیونی، سبب حضور بیش‌تر ذرات در پوشش ماده‌ی مرکب می‌شود. افزایش غلظت سدیم دودسیل سولفات تا مقدار بهینه، منجر به پراکندگی یکنواخت‌تر و بیش‌تر نانوذرات در پوشش‌ها شد. سختی پوشش نیکل خالص و نانوماده‌ی مرکب بهینه حاوی سدیم دودسیل سولفات، با استفاده از دستگاه AFM اندازه‌گیری شد و نتایج نشان دادند که سختی پوشش در حضور ذرات، از ۱/۸۶ به ۳/۲۳ گیگاپاسکال افزایش می‌یابد و افزون بر این، مقاومت به سایش هم افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی نانوماده‌ی مرکب، عوامل سطحی آنیونی و کاتیونی، سدیم دودسیل سولفات، ستیل تری متیل آمونیم بُرمید.

The Effect of Anionic and Cationic Surfactants on Electrodeposition of Ni/TiN Nanocomposite Coating

N. Parhizkar　A. Dolati　R. Aghababazade

Abstract

Electrodeposition of composites is a low-cost and low-temperature method, which is used to make metal matrix composite coatings. In this study, various amounts of surfactants of anionic sodium dodecylsulfate and cationic cetyltrimethylammonium bromide were used as additives in composite coating of Ni/TiN. Watts bath was used as the plating bath with the concentration of particles, current density and agitation speed which were considered to be 30g/lit, $4A/dm^2$ and 450rpm, respectively. The results showed that the anionic surfactant causes more particles to be present in the composite coatings compared with cationic caused. An increase in the SDS concentration to the optimal value led to more uniform dispersion of nanoparticles in the coating. The hardness of pure nickel and optimal composite coating SDS were measured by AFM and the results showed that the hardness of coating, in the presence of particles, increases from 1.86 to 3.23 GPa, and its wear resistance showed an increased value.

Key Words Nanocomposite, Anionic and cationic surfactants, Sodium Dodecylsulfate, Cetyltri Methyl Ammonium Bromide.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱/۱۵ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۲/۱۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

(۲) عضو هیأت علمی، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

(۳) عضو هیأت علمی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ تهران

مقدمه

فناوری رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، روشی برای دست یابی به پوشش‌های مواد مرکب است. رسوب‌دهی هم‌زمان ذرات و زمینه‌ی فلزی، از طریق افزودن ذرات جامد با ابعاد نانومتری یا میکرومتری (از قبیل TiN، AlN، SiC، Al_2O_3 و مانند آن‌ها) به الکترولیت انجام می‌گیرد [1]. نیکل به‌عنوان یک ماده‌ی مهندسی، عمدتاً به‌عنوان زمینه‌ی فلزی استفاده می‌شود [2]. کاربردهای پوشش‌های رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، شاملِ سطوح مقاوم به سایش و خراش، روان‌کاری، ابزار با سختی بالا، آلیاژهای با استحکام بخشی پراکندگی و به‌منظور حفاظت در برابر اکسایش و خوردگی داغ می‌باشند [3]. ذرات سرامیکی ریز در حمّام آب‌کاری، تمایل به خوشه‌ای شدن دارند، زیرا انرژی سطحی آن‌ها زیاد است. افزون بر این، قدرت یونی بالای الکترولیت و غلظت بالای ذرات خنثی در حمّام هم باعث تشدید تمایل ذرات به خوشه‌ای شدن می‌شود. ورود ذرات خوشه‌ای شده به پوشش، منجر به افت خواص مکانیکی می‌شود [4,5]. بنابراین، با استفاده از عوامل سطحی مناسب سعی می‌کنند تا خوشه‌ای شدن کاهش یابد [6-8]. عوامل سطحی به چهار دسته‌ی ۱- آنیونی، ۲- کاتیونی، ۳- دویونی و ٤- غیریونی، تقسیم می‌شوند. توزیع کننده‌های کاتیونی و آنیونی، با جذب بر روی سطح ذرات و باردار کردن آن‌ها، پایداری الکتریکی ایجاد می‌کنند، در حالی‌که توزیع کننده‌های غیر یونی، بار الکتریکی ذرات را تغییر نمی‌دهند و صرفاً با جذب بر روی سطح ذرات، پایداری فیزیکی ایجاد می‌کنند. مسئله‌ای که در استفاده از توزیع کننده‌ها اهمیّت دارد این است که توزیع کننده‌ها باید به سرعت جذب سطح ذرات شوند تا از خوشه‌ای شدن آن‌ها جلوگیری کنند. مطالعات نشان داده‌اند که سرعت جذب توزیع کننده‌های کاتیونی، بسیار بیش از توزیع کننده‌های آنیونی و غیریونی است، به‌طوری که در زمان کوتاهی، مقدار بیش‌تری از آن‌ها جذب فصل مشترک ذرات می‌شود [9]. افزودن عامل سطحی سدیم دودِسیل سولفات (SDS)، سبب بهبود پراکندگی ذرات SiC در مخلوط معلّق و افزایش مقدار نانوذرات SiC در زمینه‌ی نیکل و یکنواختی آن می‌شود [10]. در این پژوهش، از دو افزودنی آنیونی و کاتیونی، SDS و CTAB، استفاده شده است و تأثیر این دو افزودنی بر میزان افزایش درصد ذرات در پوشش و نیز، تأثیر آن بر سرعت رسوب‌دهی بررسی شده است. تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی نیز از این پوشش‌ها تهیّه شد و مقادیر بهینه‌ی ذرات و مؤثر بودن آن‌ها بررسی شد.

روش تحقیق

در این تحقیق، از حمّام واتس برای آب‌کاری پوشش‌های ماده‌ی مرکب نیکل- نیترید تیتانیوم استفاده شد. ترکیب شیمیایی حمّام مورد استفاده و شرایط آب‌کاری نمونه‌ها، در جدول (۱) آورده شده‌اند. تمامی ترکیب‌های مورد استفاده، ساخت شرکت مِرک و با خلوص بالا و آزمایشگاهی بوده‌اند. زیرلایه از ورق مس با ضخامت ۱ میلی‌متر و طول و عرض به‌ترتیب ۵ و ۱ سانتی‌متر انتخاب شد. سطح پوشش‌دهی به‌اندازه‌ی ۱ سانتی‌متر مربع انتخاب شد و برای محدود کردن ابعاد نمونه، از چسب عایق برق استفاده شد. از ورق پلاتین به‌ابعاد ۱/۵ و ۲ سانتی‌متر، به‌عنوان آند برای پوشش‌دهی استفاده شد. به‌منظور آماده‌سازی و بر طرف کردن اکسیدهای سطحی در زیرلایه‌ها، از سنباده‌های با درجه‌های به‌ترتیب ۲٤۰، ٦۰۰، ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ استفاده شد. عملیّات چربی‌گیری، به‌مدّت ۱۵ دقیقه در بِشر حاوی اَستن تحت امواج مافوق‌صوت صورت گرفت. پس از محدود کردن ابعاد زیرلایه توسط چسب برق، نمونه‌ها قبل از انجام پوشش‌دهی به‌مدّت ۱۰ ثانیه در محلول اسیدشویی ($50\%V\ H_2SO_4$ $+ 20\%V\ HNO_3 + 15\%V\ HCL + 10\%V\ H_2O$) قرار گرفتند و سپس، با آب دوبار تقطیر شده، شسته شدند. تلاطم مورد نیاز حین رسوب‌دهی، به‌وسیله‌ی دستگاه هم‌زن مغناطیسی آیکا و مغناطیس ۱ سانتی‌متری اعمال

شد. قبل از انجام آب‌کاری و به‌منظور شکستن خوشه‌های احتمالی، محلول به‌مدّت ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت ضربانی قرار گرفت. مشخصّات عوامل سطحی سدیم دودسیل سولفات SDS و ستیل تری متیل آمونیم بُرمید CTAB مورد استفاده، در جدول (۲) آمده‌اند.

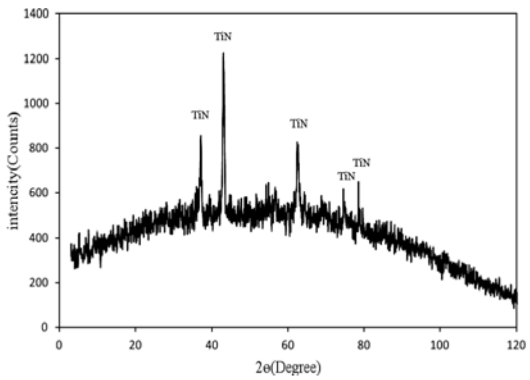
جدول ۱ ترکیب شیمیایی حمّام مورد استفاده و شرایط آب‌کاری نمونه‌ها

اجزاء و شرایط	مقدار
سولفات نیکل ($NiSO_4.6H_2O$)	240 (g/lit)
کلرید نیکل ($NiCl_4.6H_2O$)	40 (g/lit)
اسید بوریک (H_3BO_3)	30 (g/lit)
دما	50 ± 5 °C
Ph	4 ± 0/2
چگالی جریان اعمالی	4 (A/dm^2)
سرعت تلاطم الکترولیت	450 (rpm)
غلظت ذرات TiN	30 (g/lit)
غلظت عامل سطحی SDS غلظت عامل سطحی CTAB	0 , 0/05 , 0/1 , 0/2 , 0/3 , 0/4 , 0/6 , 0/8 (g/lit) 0 , 0/05 , 0/1 , 0/2 , 0/3 , 0/4(g/lit)

جدول ۲ مشخصّات عوامل سطحی مورد استفاده

عامل سطحی	ترکیب شیمیایی	جرم مولی (g/mol)
سدیم دودسیل سولفات	$NaC_{12}H_{25}SO_4$	288/38
ستیل‌تری‌متیل آمونیم بُرمید	$C_{19}H_{42}BrN$	364/45

پودر استفاده شده در این تحقیق، با میانگین اندازه‌ی دانه‌ی 40 نانومتر و مساحت سطح ویژه‌ی ۱۹ تا ۳۱ مترمربع بر گرم، در پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ تهران تهیه شد [11]. الگوی پراش اشعه‌ی ایکس مربوط به TiN، در شکل (۱) آورده شده است. نتیجه‌ی به‌دست آمده، با کد مرجع شماره‌ی 00-038-1420 تطبیق داده شد.



شکل ۱ الگوی پراش اشعه‌ی ایکس از پودر TiN

به‌منظور اندازه‌گیری سرعت رسوب‌دهی، وزن نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی و قبل از پوشش‌دهی به‌دقّت به‌وسیله‌ی ترازوی دیجیتالی با ٤ رقم اعشار اندازه‌گیری شد، بعد از پوشش‌دهی و پاک‌سازی سطح، وزن جدید نمونه‌ها مجدداً اندازه‌گیری شد و با توجه به زمان رسوب‌دهی و سطح پوشش‌دهی شده، سرعت رسوب‌دهی به‌دست آمد. بررسی مُرفولوژی سطح نمونه‌ها، توسط میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت IROST صورت گرفت. به‌منظور مطالعه‌ی ترکیب شیمیایی پوشش‌ها، از روش طیف‌نگاری طیف نگاری انرژی اشعه ایکس ساطع شده EDS استفاده شد. دستگاه EDS مورد استفاده، تولید شرکت IROST بود که به‌دستگاه میکروسکُپ الکترونی روبشی متصل شده بود. در این روش، درصد وزنی عنصرهای Ni و Ti تعیین شدند و نتایج به‌دست آمده با استفاده از رابطه‌ی زیر، به درصد حجمی Ni و TiN تبدیل شدند.

$$V_s(X) = M(X)/\rho(X) \quad (۱)$$

$\%V = ((atom\%(Ti) \times V_s(TiN)) / (atom\%(TiN) \times$

$V_s(Ni) + atom\%(Ti)\times V_s(TiN)) \times 100$ (۲)

که در آن، $M(X)$ و $\rho(X)$ به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی جرم اتمی و چگالی اتمی گونه‌ی X، $V_S(x)$ حجم مخصوص گونه‌ی X و V درصد حجمی ذرات TiN در پوشش Ni-TiN می‌باشد [12].

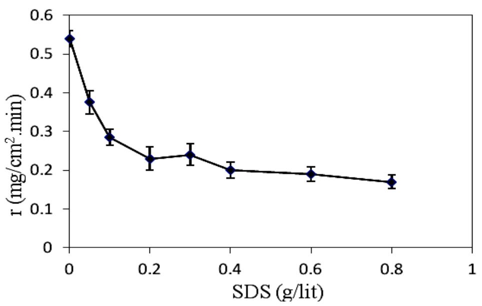
سختی پوشش ماده‌ی مرکب بهینه‌ی تولید شده، با استفاده از فرورونده‌ی نانومتری الماسی دستگاه AFM اندازه‌گیری شد و با سختی پوشش نیکل مقایسه شد. این دستگاه دارای یک فرورونده‌ی نانومتری با نوک هرمی بود که سه ضلع هرمِ فرورونده را سه مثلث راست‌الزاویه تشکیل می‌دادند. در این روش، نیروی عمودی ۵۰۰۰ میکرونیوتن با سرعت ثابت و در مدّت زمان ۳۰ ثانیه اعمال شد و پس از ۱۰ ثانیه تأخیر در اعمال نیرو، با همان سرعت اعمال نیرو، باربرداری انجام شد.

مقاومت به خراش و اصطکاک پوشش‌ها نیز توسط دستگاه AFM بررسی شد. در این آزمون، یک نیروی عمودی معیّن (۵۰۰۰ میکرونیوتن) به فرورونده اعمال شد و فرورونده‌ی تحت نیرو، در جهت افقی به‌میزان ٤ میکرومتر بر روی سطح پوشش حرکت داده شد و در همین حین، تغییر مکان عمودی فرورونده و نیروی افقی ناشی از مقاومت ماده در برابر حرکت فرورونده، بر حسب زمان رسم شد. تغییر مکان افقی فرورونده و نیروی عمودی اعمالی، برای تمام نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شده بود.

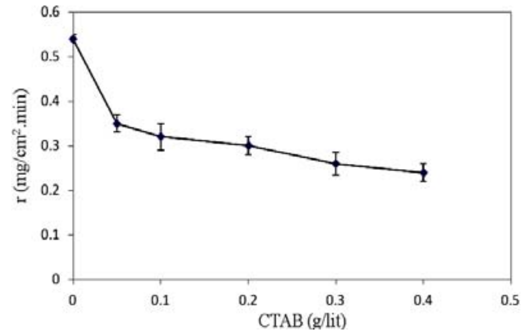
نتایج و بحث

اثر عوامل سطحی بر سرعت رسوب‌دهی

به‌منظور بررسی تأثیر عوامل سطحی بر مُرفولوژی پوشش و درصد حجمی ذرات به‌دام افتاده در پوشش، نمونه‌هایی با غلظت‌های مختلف از سدیم دودسیل سولفات SDS و ستیل تری متیل آمونیم بُرمید CTAB تهیّه شدند. شکل (۲) و (۳)، سرعت رسوب‌دهی نانومواد مرکب را بر حسب غلظت SDS و CTAB در محلول نشان می‌دهند. همان‌طور که در تصویرهای این شکل دیده می‌شود، با افزایش غلظت عامل سطحی آنیونی SDS، سرعت رسوب‌دهی پوشش کاهش می‌یابد. وقوع این پدیده به‌دلیل جذب SDS در سطح کاتد و تشکیل لایه‌ی مانع بوده است. تحقیقات نشان داده‌اند که افزودن SDS به الکترولیت، از رسوب یون Ni^{2+} در مراحل اولیّه‌ی رسوب‌دهی الکتروشیمیایی جلوگیری می‌کند. دلیل آن این است که SDS جذب سطح کاتد می‌شود و بنابراین، Ni^{2+} باید بر سد انرژی غلبه کند تا بتواند از میان فضاهای خالی لایه‌ی جذب شده عبور کند و به‌این ترتیب، در سطح کاتد رسوب کند. بنابراین، مرحله‌ی عبور یون نیکل از میان لایه‌ی جذب شده، مرحله‌ی کنترل کننده‌ی فرایند رسوب‌دهی است و SDS تأثیر ممانعت کننده‌گی قویی ایجاد می‌کند [13]. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، افزودن CTAB نیز رفتاری مشابه با SDS نشان می‌دهد.



شکل ۲ سرعت رسوب‌دهی نانوماده‌ی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم بر حسب غلظت عامل سطحی آنیونی SDS در حمّام حاوی 30 g/lit TiN با چگالی جریان $4\ A/dm^2$ و سرعت تلاطم 450 rpm.

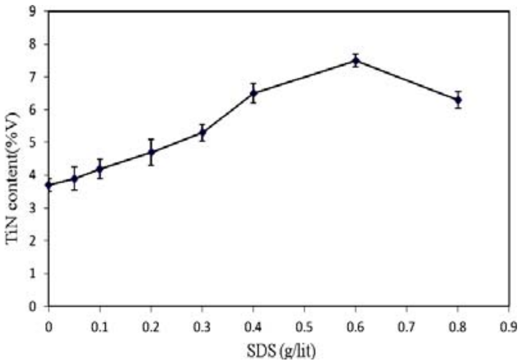


شکل ۳ سرعت رسوب‌دهی نانوماده‌ی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم بر حسب غلظت عامل سطحی کاتیونی CTAB در حمّام حاوی

30 g/lit TiN با چگالی جریان $4\ A/dm^2$ و سرعت تلاطم 450 rpm.

بررسی تأثیر عوامل سطحی بر میزان حضور ذرات در پوشش

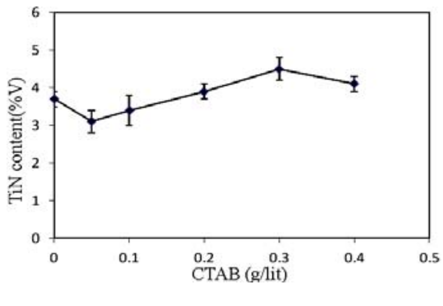
تغییرات درصد حجمی نانو ذرات نیترید تیتانیم به‌دام افتاده در پوشش ماده‌ی مرکب بر حسب غلظت عامل سطحی آنیونی SDS، در شکل (٤) نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش غلظت عامل سطحی آنیونی SDS، ابتدا درصد حجمی ذرات نیترید تیتانیم در پوشش افزایش می‌یابد و به‌ازای غلظت 0/6 g/lit به حداکثر مقدار خود می‌رسد. بعد از آن و با افزایش بیش‌تر غلظت SDS، درصد حجمی ذرات نیترید تیتانیم در پوشش کاهش می‌یابد. افزایش درصد حجمی ذرات TiN در پوشش را می‌توان به جذب مولکول‌های SDS توسط ذرات TiN و منفی‌تر شدن بار سطحی ذرات نسبت داد. با افزایش بار سطحی ذرات، نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیکی میان ذرات افزایش می‌یابد و از خوشه‌ای شدن ذرات جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر، ذرات نیترید تیتانیم باردار شده توسط یون‌های با بار مثبت نیکل موجود در الکترولیت احاطه خواهند شد و مرحله‌ی دوّم مدل گاگلمی که شامل احیای یون‌های احاطه کننده‌ی ذرات و جذب قوی ذرات است، بهبود می‌یابد. این رفتار موجب افزایش درصد ذرات در پوشش خواهد شد [14]. با افزایش غلظت SDS تا 0/6 g/lit، بار سطحی ذرات منفی‌تر می‌شود و حضور ذرات در پوشش افزایش می‌یابد. پس از آن و با افزایش بیش‌تر غلظت SDS، درصد حجمی ذرات در پوشش کاهش می‌یابد، زیرا مولکول‌های اضافی SDS به‌عنوان الکترولیت عمل می‌کنند و قدرت یونی حمّام را افزایش می‌دهند. این حالت، موجب کم شدن ضخامت لایه‌ی دوگانه‌ی ذرات و متعاقباً، کاهش پتانسیل ذرات می‌شود. از طرف دیگر، با کاهش پتانسیل ذرات، نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین ذرات کاهش می‌یابد و در نتیجه، میزان خوشه‌ای شدن افزایش می‌یابد. افزون بر این، در مقادیر بالای SDS، عمل پل زدن میان مولکول‌ها رخ می‌دهد و این باعث افزایش میزان خوشه‌ای شدن می‌شود. از آنجا که ذرات خوشه‌ای شده‌ی بزرگ به‌راحتی توسط نیروی هیدرودینامیکی الکترولیت از سطح کاتد جدا می‌شوند، درصد حجمی ذرات در پوشش کاهش می‌یابد.



شکل ٤ درصد حجمی نانوذرات نیترید تیتانیم در پوشش ماده‌ی مرکب بر حسب غلظت عامل سطحی آنیونی SDS

تأثیر عامل سطحی کاتیونی CTAB بر میزان حضور ذرات در پوشش ماده‌ی مرکب، در شکل (۵) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزودن غلظت‌های بسیار کمی از عامل سطحی کاتیونی CTAB به محلول، درصد حجمی ذرات نیترید تیتانیم در پوشش ابتدا کمی کاهش می‌یابد و پس از آن، با افزایش غلظت CTAB درصد حجمی ذرات در پوشش افزایش می‌یابد تا به یک مقدار بهینه در غلظت 0/3 g/lit می‌رسد. پس از آن، با افزایش بیش‌تر غلظت عامل سطحی کاتیونی، درصد حجمی ذرات در پوشش مجدداً کاهش می‌یابد، امّا افزودن CTAB به محلول تأثیر کلّی چندانی در غلظت ذارات ندارد. کاهش درصد حجمی ذرات به‌ازای غلظت 0/05 g/lit از عامل سطحی کاتیونی CTAB، می‌تواند به‌علّت جذب کاتیون‌های CTAB در سطح ذرات نیترید تیتانیم و کاهش بار سطحی منفی ذرات و احتمالاً، خنثی شدن ذرات باشد [15,16]. در این حالت، سه عامل کنترل کننده برای حضور ذرات خنثی در زمینه‌ی فلزی وجود دارند: تلاطم خارجی، حرکت ذرات تحت میدان الکتریکی (electrophoresis) و جذب [17]. افزودن

بیش‌تر CTAB بـه محلـول و جـذب آن‌هـا در سـطح ذرات، احتمالاً باعث مثبت شدن بار سطحی ذرات می‌شود. با افزایش بیش‌تر CTAB تا غلظت 0/3 g/lit، بار سطحی مثبت ذرات بیش‌تر می‌شود و میـزان خوشـه‌ای شدن ذرات به‌حـداقل برسـد. در ایـن حالـت، نیـروی دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین ذرات بیش‌تـر مـی‌شـود و ابعاد خوشه‌ای شدن به‌شدّت کاهش می‌یابد، امّا به‌علّت بار سطحی مثبت ذرات، یون‌های نیکل کـم‌تـری ذرات باردار مثبت را احاطه می‌کنند. در این حالـت، افـزایش غلظت ذرات در پوشش احتمالاً به علّت نیروی حرکت ذرات تحت میدان الکتریکـی (electrophoresis) مـی‌باشد، زیرا عامل سطحی کاتیونی CTAB سبب می‌شود تا ذرات بار سطحی مثبت پیدا کنند. هر چه بار سطحی ذرات بیش‌تر باشـد، نیـروی حرکـت ذرات تحـت میــدان الکتریکـــی (electrophoresis) بـــیش‌تـــر می‌شود و ذرات بیش‌تری جذب کاتد می‌شوند. پس از آن و با افزایش بیش‌تر غلظت CTAB، میـزان حضـور ذرات در پوشش کاهش می‌یابد. این وضعیّت می‌توانـد به‌علّت افزایش قـدرت یـونی الکترولیـت و در نتیجـه، کاهش ضخامت لایه‌ی دوگانه‌ی ذرات و افزایش میزان خوشه‌ای شدن ذرات باشد. چنین رفتاری در مورد بـار سطحی ذرات، در مقالات دیگر نیز گزارش شده اسـت [14]. افزون بر این، مشاهده می‌شود که بیش‌ترین میزان بـه‌دام افتـادن ذرات نیتریـد تیتـانیم در حضـور عامـل سطحی کاتیونی CTAB، کم‌تر از عامل سطحی آنیـونی SDS می‌باشد. این رفتار را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که ذرات در حضور عامل سـطحی کـاتیونی دارای بـار سطحی مثبت هستند و بنابراین، یون‌هـای نیکـل مثبـت کـم‌تـری اطـراف آنهـا را احاطـه مـی‌کننـد. در نتیجـه، مرحله‌ی دوّم مدل گاگلمی، یعنی جـذب قـوی ذرات، کم‌تر رخ می‌دهد و در نتیجه، میـزان حضـور ذرات در پوشش کاهش می‌یابـد. بـا اینحـال، در حضـور عامـل سطحی آنیـونی SDS، ذرات دارای بـار سـطحی منفـی می‌باشند و بنابراین، توسط یون‌های نیکل زیادی احاطه می‌شوند که این سبب افزایش وقوع مرحله‌ی دوّم مدل گاگلمی، یعنـی احیـای ابـر یـونی اطـراف ذرات و در نتیجه، جذب قوی ذرات می‌شـود. ایـن رفتـار موجـب افزایش تعـداد ذرات بـه‌دام افتـاده در پوشـش مـاده‌ی مرکب می‌شود. از آنجا که عامل سـطحی آنیـونی SDS سبب حضور بیش‌تر ذرات در پوشـش مـاده‌ی مرکـب می‌شود، به‌عنوان عامل سطحی مؤثر انتخاب مـی‌شـود. در شکل (۶)، تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبش از سطح نمونه‌های نیکل خـالص و مـادهی مرکـب در غلظت‌های عامل سطحی SDS برابر با ۰ ، ۰/۲ ، ۰/۳ و 0/6 گرم بر لیتر و عامل سـطحی CTAB برابـر بـا 0/3 گرم بر لیتر، نشـان داده شـده اسـت. تصـویر (۶- ب)، سطح نمونه‌ی مادهی مرکـب را بـدون حضـور عوامـل سطحی نشـان مـی‌دهـد. مشـاهده مـی‌شـود کـه ذرات بـه‌صـورت خوشـه‌ای، در پوشـش بـه‌دام افتـاده‌انـد. همان‌طور که در این تصویرها دیده مـی‌شـود، افـزودن عوامل سطحی سبب ریز شدن دانه‌های فلز نیکل زمینـه شده است. از طرف دیگـر، بـا افـزایش غلظـت عامـل سطحی تـا مقـدار بهینـه، انـدازه‌ی خوشـه‌هـای ذرات کاهش یافته است و سبب توزیع بسیار یکنواخت ذرات در پوشش ماده‌ی مرکـب شـده اسـت و سـطح هـم از صافی بالایی برخوردار اسـت. تصـویرهای (۶- پ) و (۶- ت)، خوشـــه‌ای شـــدن ذرات در غلظـــت‌هـــای غیربهینه‌ی عامل سطحی آنیونی را به‌وضوح نشان مـی‌دهد.



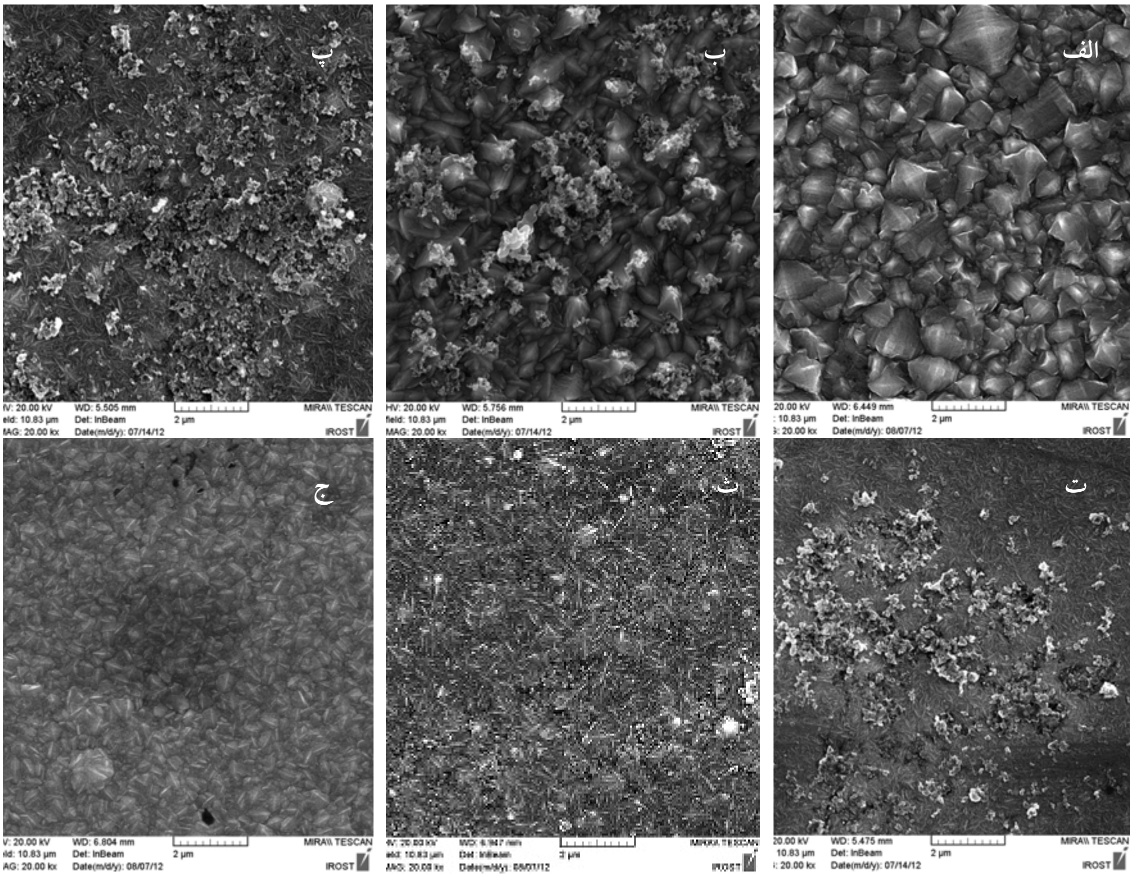
شکل ۵ درصد حجمی نانوذرات نیترید تیتانیم در پوشش ماده‌ی مرکب بر حسب غلظت عامل سطحی کاتیونی CTAB

سختی و مقاومت به سایش پوشش بهینه

به‌منظور بررسـی سـختی و مقاومـت بـه خـراش

پوشش نانومادهی مرکب نیکل – نیترید تیتانیم، از دو پوشش نیکل خالص و مادهی مرکب در شرایط بهینه استفاده شد. پوشش مادهی مرکب با استفاده از حمّام واتس حاوی 30 g/lit ذرات نیترید تیتانیم و مقدار بهینهی عامل سطحی آنیونی SDS (0/6 g/lit)، رسوب‌دهی شد. هر دو پوشش، با چگالی جریان 4 A/dm^2 و سرعت تلاطم محلول برابر با 450 دور در دقیقه ایجاد شدند. در این شرایط، نمونه‌ی مادهی مرکب دارای بیش‌ترین میزان ذرات (7/5 درصد حجمی) در درون پوشش بود.

سختی‌سنجی با استفاده از دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی AFM انجام شد. همان‌طور که انتظار می‌رفت، میزان جابه‌جایی فرورونده در پوشش مادهی مرکب بسیار کم‌تر از پوشش نیکل خالص بود و این نشان‌دهندهی سختی بالاتر پوشش مادهی مرکب در مقایسه با پوشش نیکل خالص است. عوامل مهم در این آزمون (سختی و حداکثر عمق نفوذ پوشش‌ها)، به‌طور خلاصه در جدول (۳) نشان داده شده‌اند.



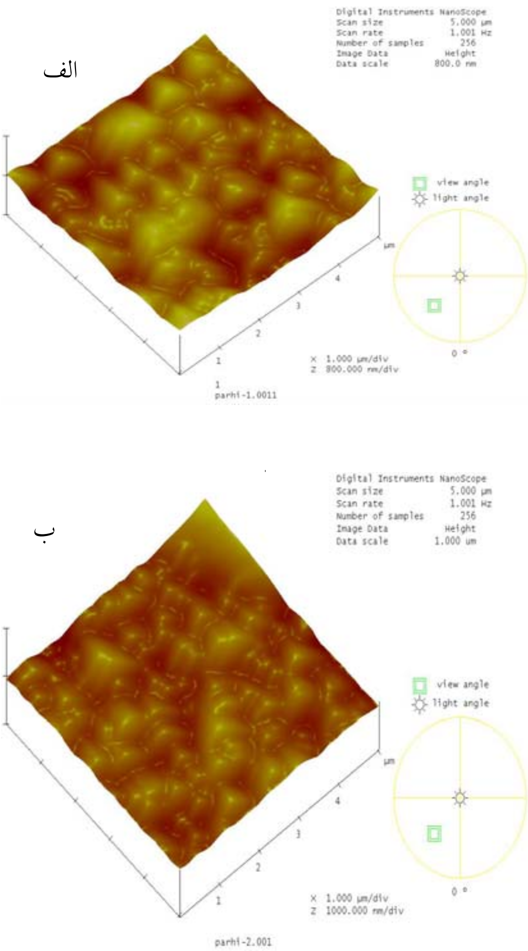
شکل ٦ تصویرهای میکروسکپ الکترونی روبشی از (الف): سطح نمونه‌های نیکل خالص، (ب): مادهی مرکب نیکل – نیترید تیتانیم بدون افزودن عامل سطحی، به‌ازای غلظت‌های عوامل سطحی آنیونی 0/2 g/lit (پ) ، 0/3 g/lit (ت)، 0/6 g/lit (ث) و کاتیونی 0/3 g/lit (ج)، با چگالی جریان 4 A/dm^2 و سرعت تلاطم 450 rpm.

جدول ۳ مقایسه‌ی سختی و عمق نفوذ پوشش‌های نیکل خالص، مادهی مرکب بدون حضور عامل سطحی و مادهی مرکب بهینه

عامل	سختی (GPa)	بیش‌ترین عمق نفوذ (nm)
پوشش Ni	1/86	253/7
پوشش Ni-TiN بدون عامل سطحی	2/74	211/4
پوشش بهینه‌ی Ni-TiN	3/23	194/9

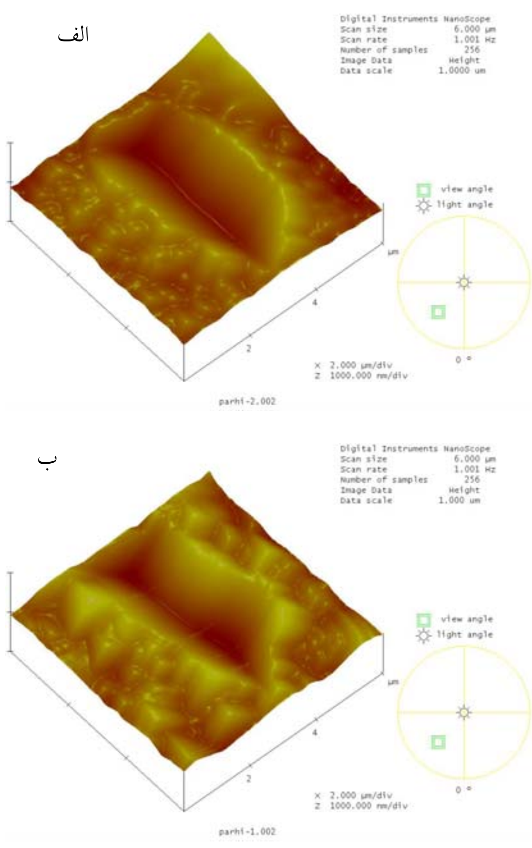
همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند، سختی پوشش مادهی مرکب بهینه حدود دو برابر سختی پوشش نیکل خالص می‌باشد. افزون بر این، بیش‌ترین عمق نفوذ و مساحت سطح تماس فرورونده در پوشش نیکل خالص بیش‌تر از پوشش مادهی مرکب می‌باشد. هم‌چنین، سختی پوشش مادهی مرکب بدون حضور عامل سطحی بیش‌تر از سختی پوشش نیکل خالص و کمی کم‌تر از پوشش مادهی مرکب بهینه در حضور عامل سطحی است. دلیل این کاهش سختی، حضور کم‌تر ذرات در پوشش و خوشه‌ای شدن ذرات می‌باشد. دو سازوکار عمده برای توجیه سختی پوشش‌های نانومادهی مرکب وجود دارد: ۱- کاهش اندازهی دانه با سازوکار هال- پِچ و ۲- سخت‌شدن حاصل از خمیدگی نابجایی با سازوکار اُرُوان. سازوکار اوّل، مهم‌ترین سازوکار سخت‌کنندگی ذرات نانومتری می‌باشد. همان‌طور که قبلاً گفته شد، ذرات نیترید تیتانیم در روی سطح به‌عنوان مناطق جوانه‌زنی جدید عمل می‌کنند و موجب ریز دانه شدن پوشش می‌شوند. با ریز شدن دانه‌ها، مساحت مرزدانه‌ها افزایش می‌یابد و به‌این ترتیب، مقاومت در برابر حرکت نابجایی افزایش و استحکام و سختی پوشش، مطابق با رابطهی هال- پِچ، افزایش می‌یابد.

عامل مؤثر دیگر، سخت‌شدن حاصل از خمیدگی نابجایی به‌دلیل حضور ذرات نیترید تیتانیم پراکنده شده در پوشش می‌باشد. در اثر وجود ذرات نیترید تیتانیم در زمینه هنگام تغییر شکل مومسان، این ذرات به‌عنوان موانعی بر سر راه حرکت نابجایی‌ها عمل می‌کنند. تنش وارد شده بر هر نابجایی، منجر به خم شدن نابجایی در اطراف ذره و در نهایت، عبور نابجایی ضمن باقی گذاشتن یک حلقهی نابجایی دور ذره خواهد شد. واضح است که با افزایش تعداد ذرات سخت و غیر قابل برش، فاصلهی بین ذرات کاهش و در نتیجه، سختی حاصل از این سازوکار افزایش می‌یابد. تصویرهای AFM از سطح پوشش نیکل خالص و پوشش مادهی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم بهینه، در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. اندازهی دانهی بزرگ‌تر در پوشش مادهی مرکب را می‌توان به به گیر افتادن ذرات خوشه‌ای شده در پوشش نسبت داد.

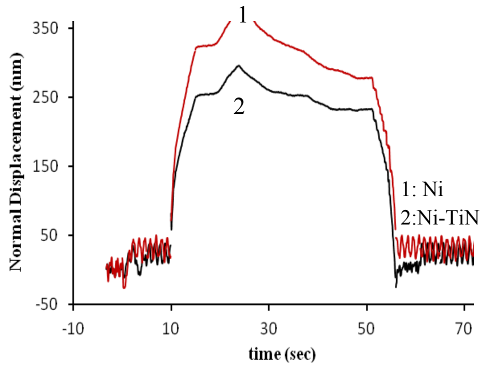


شکل ۷ تصویرهای AFM از سطح پوشش؛ (الف) نیکل خالص و (ب) مادهی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم

نتایج مربوط به تغییر مکان عمودی فرورونده در شکل (۹)، نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در این تصویرها دیده می‌شود، تغییر مکان عمودی فرورونده در پوشش نیکل خالص بیش از پوشش مادهی مرکب بهینه می‌باشد. این نتیجه، با نتایج حاصل از سختی‌سنجی پوشش‌ها سازگار است. با افزایش سختی پوشش مادهی مرکب، فرورونده به مقدار کم‌تری در نمونه فرو رفته است.

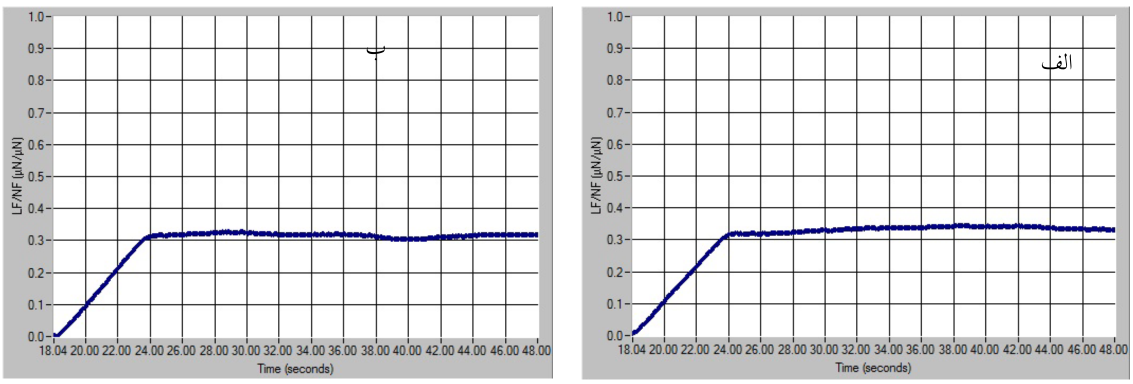


شکل ۸ تصویرهای AFM از سطح نمونه‌های خراش داده شده؛ (الف) پوشش نیکل خالص و (ب) پوشش نانوماده‌ی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم بهینه



شکل ۹ تغییرات مکان عمودی فرورونده (عمق خراش) با زمان برای پوشش‌های نیکل خالص و ماده‌ی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم بهینه

شکل (۱۰)، ضریب اصطکاک را با گذشت زمان در آزمون سایش برای دو پوشش نیکل خالص و ماده‌ی مرکب بهینه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ضریب اصطکاک در پوشش نیکل خالص، اندکی بیش از پوشش ماده‌ی مرکب می‌باشد و این نشان‌دهنده‌ی مقاومت به سایش کم‌تر پوشش نیکل خالص نسبت به پوشش ماده‌ی مرکب است، زیرا همان‌طور که می‌دانیم، با افزایش سختی و کاهش ضریب اصطکاک، مقاومت به سایش افزایش می‌یابد.



شکل ۱۰ تغییرات ضریب اصطکاک بر حسب زمان در آزمون سایش؛ (الف) پوشش نیکل خالص و (ب) پوشش نانوماده‌ی مرکب نیکل- نیترید تیتانیم بهینه

نتیجه‌گیری

۱- به‌منظور افزایش درصد ذرات در پوشش ماده‌ی مرکب، تأثیر دو عامل سطحی کاتیونی و آنیونی بررسی شد. مشاهده شد که در حضور عامل سطحی آنیونی، درصد بیش‌تری از ذرات در پوشش حضور خواهند یافت. میزان بهینه‌ی ذرات در حضور عامل سطحی آنیونی SDS، برابر با 7/5 درصد و در حضور عامل سطحی کاتیونی CTAB، برابر به 4/5 درصد به‌دست آمد.

۲- افزودن عوامل سطحی به محلول، باعث کاهش شدید سرعت رسوب‌دهی پوشش شد و اندازه‌ی دانه‌های نیکل را کاهش داد.

۳- مقایسه‌ی سختی پوشش با استفاده از دستگاه AFM، نشان داد که با وجود 7/5 درصد حجمی از ذرات نیترید تیتانیم در پوشش نیکل، سختی پوشش از 1/86 به 3/23 گیگا پاسکال افزایش می‌یابد. افزون بر این، در حضور ذرات، فرورونده تا عمق کم‌تری از پوشش فرو می‌رود و این رفتار، به‌دلیل افزایش سختی پوشش با سازوکارهای سخت شدن هال- پچ و اُرُوان، رخ داد.

٤- نتایج نشان دادند که ضریب اصطکاک در پوشش نیکل خالص اندکی بیش از پوشش ماده‌ی مرکب بهینه می‌باشد. این نتیجه، نشان‌دهنده‌ی مقاومت به سایش کم‌تر پوشش نیکل خالص نسبت به پوشش ماده‌ی مرکب می‌باشد.

مراجع

1. Xia, F., Wu, M., Wang, F., Jia, Z. and Wang, A., "Nanocomposite Ni–TiN coatings prepared by ultrasonic electrodeposition", Current Applied Physics, Vol. 9, pp. 44-47, (2009).
2. Tjong , S. C., Chen, H., "Nanocrystalline materials and coatings", Materials Science & Engineering , Vol. 45, pp. 1-88, (2004).
3. Ebdon ,P.R., "The Performance of Electroless Nickel–PTFE Composites", Plating and Surface Finishing, Vol. 75, pp. 65–68, (1988).
4. Saberi, M., Sabri, M. and Naseri Kondelo, M., "The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings", Materials Chemistry and Physics, Vol. 136, pp.566-569, (2012).
5. Singh ,B, Menchavez, R., Takai, C., Fuji, M. and Takahashi, M., "Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions", Colloid and Interface Science, Vol. 291, pp. 181-186, (2005).
6. Hovestad ,A., Janssen ,L., "Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix", Applied Electrochemistry, Vol. 25, pp.519–527, (1995).
7. Low, C.T.J., Wills, R.G.A., Walsh, F.C., "Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit", Surface and Coatings Technology, Vol.201, pp. 371–383, (2006).
8. Wang, L.M., "Effect of surfactant BAS on MoS_2 codeposition behavior", Applied Electrochemistry, Vol. 38, pp.245–249, (2008).
9. Akarapu, A., "Surface Property Modification of Copper By Nanocomposite Coating in Metallurgical

& Materials Engineering", MTech thesis, National Institute of Technology Rourkela, PP. 98-108, (2011).

10. Benea, L., Bonora, P. L., Borello, A., Martelli, S., Wenger, F., ponthiaux, P., and Galland,J., "Composite electrodeposition to obtain nano-structured coatings", Electrochemical Society, Vol.148 (7), pp. 461-465, (2001).

11. Aghababazadeh, R., Rand, B., Banijamali, S., Pourasad, J., Ghahari, M., "Synthesis and characterization of nanocrystalline titanium nitride powder from rutile and anatase as precursors", Surface Science, Vol. 601, pp. 2881-2885, (2007).

12. A.Sohrabi, A.Dolati, M. Ghorbani, M.R.Barati and P.Stroeve, "Elucidation of the Structural Texture of Electrodeposited Ni/SiC Nanocomposite Coatings", physical chemistry, Vol.116, pp. 4105-4118, (2012).

13. Jing, L., Qihua, Y. and Zhao, Z., "Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system", Transactions of Nanferrous Metals Society of China, Vol.20, pp. 97-101, (2010).

14. Mohajeri, S. , Dolati, A., Rezagholibeiki, S., "Electrodeposition of Ni/WC nano composite in sulfate solution", Materials Chemistry and Physics, Vol.129, pp. 746-750, (2011).

15. Zhang, J., Duan, L., Jiang, D., Lin, Q. and Iwasa, M., "Dispersion of TiN in aqueous media", Colloid and Interface Science, Vol. 286, pp. 209-215, (2005).

16. Wang, Z., Ni, Z., Qiu, D., Tao, G. and Yang, P., "Determination of impurities in titanium nitride by slurry introduction axial viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry", Spectrochimica Acta B, Vol. 60, pp. 316-367, (2005).

17. Zhu, X.B., Cal,. C., Zheng,G., Zhang, Z. and Li, J. F., "Electrodeposition and corrosion behavior of nanostructured Ni-TiN composite films", Transactions of Nanferrous Metals Society of China, Vol. 21, pp. 2216-2224, (2011).